

**SINTESIS DAN PENCIRIAN SEBATIAN-SEBATIAN MODEL
OKSINAFTALENAKLOROSIKLOTRIFOSFAZENA DAN
PEMERANGKAPAN GETAH ASLI CECAIR TEREPOKSIDA DALAM
SIKLOMATRIKS
POLI(1,5-DIOKSINAFTALENAKLOROSIKLOTRIFOSFAZENA)**

oleh

LIM ENG KHOON

**Tesis yang diserahkan untuk
memenuhi keperluan bagi ijazah
Sarjana Sains**

Disember 2004

PENGHARGAAN

Terlebih dahulu saya ingin merakamkan ucapan penghargaan dan terima kasih kepada penyelia saya, Profesor Madya Dr. Mas Rosemal Hakim bin Mas Haris, atas segala tunjuk ajar, bimbingan, motivasi, nasihat dan dedikasi beliau dalam menjayakan projek penyelidikan ini. Di bawah penyeliaan beliau, pemikiran saya menjadi lebih dinamik, lebih matang dan lebih menghayati keunikan bidang kimia tulen.

Saya amat berhutang budi kepada rakan karib dan juga guru sintetik saya, Dr. Salah Mahdi Mahjeed Al-Shukri, yang tidak teragak-agak memberi nasihat, tunjuk ajar dan membetulkan kesilapan saya di sepanjang penyelidikan saya. Dedikasi dan cara kerja beliau menginspirasi saya dan akan terus menjadi pedoman dalam kehidupan saya.

Ucapan terima kasih ditujukan kepada rakan seperjuangan saya, Karen Ong, Au Yen Mun, dan Rajeswary yang memberi sokongan, galakan dan tunjuk ajar kepada saya. Ucapan terima kasih istimewa juga saya tujukan kepada E Lin, Maxim Yeap, Sze Juan dan Beh Hooi Kheng, Noor Hana Hanif dan Yosodha yang mendampingi saya di sepanjang pengajian saya. Saya juga amat menghargai persahabatan saya dengan rakan-rakan di Pusat Pengajian Sains Kimia, termasuk Yue Chen Son, Goh Chai Keong, Ha Sie Tiong, Aini, Thamarai, Farook Ahmad, Wiliam, Yeong dan Teem.

Ribuan terima kasih saya rakamkan kepada kakitangan-kakitangan di Pusat Pengajian Sains Kimia atas segala bantuan yang dihulurkan. Mereka termasuklah Encik Onn Liang Gan, Encik Simon Aw Yang (bahagian FT-IR), Onn Chin Hwe, Clement, Encik

Burhanuddin Saad (bahagian TGA dan DSC), Encik Zahari Othman, Encik Khoo Kay Hock dan Encik Lim Chin Poh (bahagian NMR), Encik Yee Chin Leng (bahagian GC-MS), Encik Ong Chin Hin (bahagian CHN) dan Encik Wahad, Encik Jamal dan Encik Ramli (bahagian bengkel kaca). Secara peribadi saya amat teragum dengan sikap proaktif Encik Simon Aw Yang semasa menjalankan tugasnya. Terima kasih juga diucapkan kepada Cik Jamilah, Encik Pathamuthu a/l Ramasamy dan Encik Johari di bahagian mikroskopi, Pusat Pengajian Kajiayatan atas segala bantuan teknikal yang diberikan.

Saya amat berhutang budi kepada keluarga saya yang sentiasa memberi sokongan, galakan, nasihat dan kasih sayang yang tidak berbelah bahagi kepada saya.

Akhirnya, ucapan penghargaan dan terima kasih dirakamkan kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Alam Sekitar (MOSTE), atas penganugerahan biasiswa kepada saya.

KANDUNGAN

	<i>m/s</i>
Tajuk	i
Penghargaan	ii
Kandungan	iv
Senarai Jadual	x
Senarai Rajah	xii
Senarai Singkatan	xviii
Abstrak (Bahasa Malaysia)	xx
Abstract (Bahasa English)	xxii

	<i>m/s</i>
BAB 1 PENGENALAN	1
1.1 Tinjauan Bacaan	1
1.1.1 Fosfazena	1
1.1.2 Siklotrifosfazena	2
1.1.3 Tindak Balas Hidrolisis (NPCl ₂) ₃	3
1.1.4 Tindak Balas (NPCl ₂) ₃ Dengan Nukleofilik Oksoanion	4
1.1.4.1 Tindak Balas (NPCl ₂) ₃ Dengan Alkoksida	5
1.1.4.2 Tindak Balas (NPCl ₂) ₃ Dengan Viniloksida	7
1.1.4.3 Tindak Balas (NPCl ₂) ₃ Dengan Feniloksida	9
1.1.4.4 Tindak Balas Pentakloro(trifenilfosfazenil)siklotrifosfazena Dengan Metoksida	11
1.1.5 Tindak Balas (NPCl ₂) ₃ Dengan Nukleofilik Amina	13

KANDUNGAN

1.1.6	Sifat Stereogenik Sebatian Kiral Siklotrifosfazena	14
1.1.7	Polimer Fosfazena	16
1.1.8	Polifosfazena Siklolinear	18
1.1.9	Polifosfazena Siklomatriks	21
1.1.10	Polifosfazena Linear	25
1.1.11	Polimer Organik Dengan Siklotrifosfazena Sebagai Bahagian Cabang	26
1.1.12	Merangkaikan Siklotrifosfazena Sebagai Bahagian Cabang Pada Rantai Induk Getah Asli Terepoksida-50	28
1.2	Hipotesis, Skop dan Metodologi	32
1.3	Objektif Kajian	34
1.4	Penggunaan Istilah	35
BAB 2	EKSPERIMEN	37
2.1	Bahan kimia	37
2.2	Kaedah Analisis Dan Alat Radas	38
2.3	Tatacara	42
2.3.1	Tindak Balas $(\text{NPCI}_2)_3$ Dengan S1 Pada Nisbah Mol 1:1	42
2.3.2	Tindak Balas $(\text{NPCI}_2)_3$ Dengan S1 Pada Nisbah Mol 1:2	44
2.3.3	Tindak Balas $(\text{NPCI}_2)_3$ Dengan S1 Pada Nisbah Mol 1:3	44
2.3.4	Rakaman Spektrum ^{31}P -NMR Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis Pada Suhu -40°C , -20°C , 0°C Dan 25°C	44

KANDUNGAN

2.3.5	Penentuan kuantiti relatif bagi setiap produk yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan $(\text{NPCl}_2)_3$ pada nisbah mol 1:1, 2:1 dan 3:1 dengan menggunakan kaedah spektroskopi ^{31}P -NMR	45
2.3.6	Tindak balas S1 dengan P1 pada nisbah mol 1:1	46
2.3.7	Penyediaan P7 Melalui Tindak Balas $(\text{NPCl}_2)_3$ Dengan S2 Pada Nisbah Mol 1:1	47
2.3.8	Penyediaan P8 dan P9 Melalui Tindak Balas $(\text{NPCl}_2)_3$ Dengan S2 Pada Nisbah Mol 1:2 dan 1:3	48
2.3.9	Penentuan Kuantiti Klorin Yang Terkandung Dalam P7, P8 Dan P9 Dengan Kaedah Spektroskopi ^{31}P -NMR	49
2.3.10	Penyediaan Getah Asli Cecair ["Liquid Natural Rubber" (LENR)]	49
2.3.11	Penyediaan Getah Asli Cecair Terepoksida ["Liquid Epoxidized Natural Rubber" (LENR)]	50
2.3.12	Penyediaan P9/LENR-56	51
2.3.13	Penentuan Nilai LOI P7, P8, P9 Dan P9/LENR-56	52
 BAB 3	 PENCIRIAN STRUKTUR SEBATIAN-SEBATIAN MODEL YANG TERBENTUK DARIPADA TINDAK BALAS HEKSAKLOROSIKLOTTRIFOSFAZENA DENGAN 1-NAFTOL PADA NISBAH MOL YANG BERBEZA	 54
3.1	Mukadimah	54
3.2	Tindak Balas $(\text{NPCl}_2)_3$ Dengan S1 Pada Nisbah Mol 1:1	55
3.2.1	Pencirian Sampel P1	55
3.2.1.1	Analisis Spektrum FT-IR Sampel P1	56
3.2.1.2	Analisis Spektrum ^1H -NMR Sampel P1	57
3.2.1.3	Analisis Spektrum ^{31}P -NMR Sampel P1	59

KANDUNGAN

3.2.1.4	Analisis Kromatogram Dan Spektrum Jisim GC-MS Sampel P1	60
3.2.2	Pencirian Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis	62
3.2.2.1	Analisis Spektrum FT-IR Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis	62
3.2.2.2	Analisis Spektrum ^1H -NMR Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis	64
3.2.2.3	Analisis Spektrum 1D ^{31}P -NMR Dan Spektrum 2D COSY ^{31}P - ^{31}P -NMR Bagi Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis	65
3.2.2.4	Analisis Spektrum ^{31}P -NMR Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis Yang Dirakamkan Pada Suhu 25 °C, 0 °C, -20 °C dan -40 °C	67
3.2.2.5	Analisis Kromatogram TIC Dan Spektrum Jisim GC-MS Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis	72
3.3	Tindak Balas $(\text{NPCl}_2)_3$ Dengan S1 Pada Nisbah Mol 1:2 Dan 1:3	77
3.3.1	Pencirian Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	78
3.3.1.1	Analisis Spektrum FT-IR Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	79
3.3.1.2	Analisis Spektrum ^1H -NMR Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	80
3.3.1.3	Analisis Spektrum 1D ^{31}P -NMR Dan Spektrum 2D Cosy ^{31}P - ^{31}P -NMR Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	81
3.3.1.4	Analisis Spektrum ^{31}P -NMR Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5 Yang Dirakamkan Pada Suhu 25 °C, 0 °C, -20 °C dan -40 °C	84
3.3.1.5	Analisis Kromatogram Dan Spektrum Jisim LC-MS Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	87

KANDUNGAN

3.4	Pembentukan Produk Sampingan P6	91
3.5	Kajian Keselektiviti Tindak Balas S1 Dengan Tapak Fosforus Berklorin Pada (NPCl ₂) ₃	100
3.6	Kajian Keselektiviti Tindak Balas S1 Dengan P1	107
BAB 4	PENCIRIAN STRUKTUR DAN KAJIAN PEMERANGKAPAN GETAH ASLI TEREPOKSIDA 56 PERATUS DALAM SIKLOMATRIKS POLI (1,5-DIOKSINAFTALENAKLOROSIKLOTRIFOSFAZENA)	114
4.1	Mukadimah	114
4.2	Keputusan Dan Perbincangan	117
4.2.1	Analisis Spektrum FT-IR P7, P8 Dan P9	117
4.2.2	Analisis Spektrum ¹ H-NMR P7, P8 Dan P9	122
4.2.3	Analisis Spektrum ³¹ P-NMR P7, P8 Dan P9	126
4.2.4	Penentuan Peratusan Klorin Dalam P7, P8 Dan P9 Berdasarkan Spektrum ³¹ P-NMR	128
4.2.4.1	Penentuan Darjah Tindak Balas Penukargantian P7, P8 Dan P9 Daripada Spektrum ³¹ P-NMR	130
4.2.5	Analisis Kelok DSC P7, P8 Dan P9	133
4.2.6	Analisis Kelok TGA Dan DTG P7, P8 Dan P9	134
4.2.7	Analisis Kelok DSC, TGA Dan DTG LENR-56	142
4.2.8	Sifat Terma Dan Morfologi P9/LENR-56	143
4.2.8.1	Analisis Kelok DSC, TGA Dan DTG P9/LENR-56	143
4.2.8.2	Analisis Fotomikrograf SEM P9/LENR-56	145

KANDUNGAN

4.2.9	Sifat-Sifat Kerencatan Kebakaran P7, P8, P9 Dan P9/LENR-56	148
4.2.10	Pencirian Struktur P9/LENR-56	156
4.2.10.1	Analisis Spektrum FT-IR Dan ^1H -NMR P9/LENR-56	156
4.2.10.2	Perhitungan Peratusan Kumpulan Epoksida Dalam LENR-56 Dan P9/LENR-56	163
BAB 5	KESIMPULAN	165
RUJUKAN		170
LAMPIRAN A	Penamaan	181
LAMPIRAN B	Spektrum ^1H -NMR Bagi Sampel Yang Hanya Mengandungi Molekul H_2O Dalam CDCl_3	185
LAMPIRAN C	Data Peratusan Hasil Relatif GC-MS Bagi Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis Dan Data Peratusan Hasil Relatif LC-MS Bagi Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	186
LAMPIRAN D	Spektrum ^{31}P -NMR Bagi Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis Dan Spektrum ^{31}P -NMR Bagi Sampel Campuran P4-trans, P4-cis Dan P5	187
LAMPIRAN E	Perhitungan Kuantiti Campuran Produk-Produk Yang Terbentuk Daripada Tindak Balas S1: $(\text{NPCl}_2)_3$ Pada Nisbah Mol 1:1, 2:1 dan 3:1	188
LAMPIRAN F	Perhitungan Kuantiti Campuran Produk-Produk Yang Terbentuk Daripada Tindak Balas P1: S1 Pada Nisbah Mol 1:1	192

SENARAI JADUAL

		m/s
Jadual 2.1	Parameter eksperimen LC-MS	40
Jadual 2.2	Parameter eksperimen kuantiti relatif ³¹ P-NMR	46
Jadual 2.3	Suhu pengacuan mampatan (" <i>compress-molding</i> ") yang digunakan pada tekanan 1350 Kg / cm ² , selama 5 minit untuk penyediaan sampel produk	52
Jadual 3.1	Data spektrum FT-IR bagi (NPCl ₂) ₃ , S1, P1, sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis dan sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5	94
Jadual 3.2	Data spektrum ¹ H-NMR bagi S1, P1, sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis dan sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5	96
Jadual 3.3	a) Data spektrum ³¹ P-NMR bagi (NPCl ₂) ₃ , P1, P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis dan P5 pada suhu 25 °C	97
	b) Data spektrum ³¹ P-NMR P3-trans dan P3-cis pada suhu -40 °C	98
Jadual 3.4	a) Data kromatogram dan spektrum jisim GC-MS P1, P2, P3-trans dan P3-cis	98
	b) Data kromatogram dan spektrum jisim LC-MS P4-trans, P4-cis dan P5	99
Jadual 3.5	Taburan berat produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan (NPCl ₂) ₃ pada nisbah mol 1:1, 2:1 dan 3:1	106
Jadual 3.6	Taburan berat P3-trans dan P3-cis yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan (NPCl ₂) ₃ pada nisbah mol 2:1 dan 3:1	107
Jadual 3.7	Taburan berat P1 dan P2, P3-trans dan P3-cis yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan P1 pada nisbah mol 1:1 dalam masa tindak balas 0,10, 20, 30, 40 dan 50 jam	113
Jadual 4.1	Data spektrum FT-IR (NPCl ₂) ₃ , S2, P7, P8 dan P9	120
Jadual 4.2	Anjakan puncak frekuensi FT-IR kumpulan P=N (nilai Δν cm ⁻¹) bagi P7, P8 dan P9 berbanding dengan (NPCl ₂) ₃	122
Jadual 4.3	Data spektrum ¹ H-NMR S2, P7, P8 dan P9	125

SENARAI JADUAL

Jadual 4.4	Nilai integrasi ^a resonans kumpulan PCl_2 , $\text{PCl}(\text{OAr})$ dan $\text{P}(\text{OAr})_2$ P7, P8 dan P9	128
Jadual 4.5	Kandungan klorin (gram) dalam P7, P8 dan P9 yang dihitung secara teori dan daripada spektrum ^{31}P -NMR	130
Jadual 4.6	Nilai darjah tindak balas penukargantian pada P7, P8 dan P9	131
Jadual 4.7	Data kelok DSC P7, P8 dan P9	134
Jadual 4.8	Data kelok TGA dan DTG P7, P8 dan P9	139
Jadual 4.9	Nilai LOI bagi beberapa polimer komersil	149
Jadual 4.10	Masa pembakaran PMMA, P7, P8, P9 dan P9/LENR-56 di bawah kepekatan peratusan pecahan oksigen yang berbeza	150
Jadual 4.11	Data spektrum FT-IR LENR-56, P9 dan P9/LENR-56	158
Jadual 4.12	Data spektrum ^1H -NMR LENR-56 dan P9/LENR-56	161
Jadual C-1	Data Peratusan Hasil Relatif GC-MS Bagi Sampel Campuran P2, P3-trans Dan P3-cis	186

SENARAI RAJAH

		<i>m/s</i>
Rajah 1.1	Contoh fosfazena gelang [1] dan rantai panjang [2]	1
Rajah 1.2	Skema tindak balas penyediaan $(\text{NPCl}_2)_3$	2
Rajah 1.3	Skema tindak balas hidrolisis $(\text{NPCl}_2)_3$	3
Rajah 1.4	Ketautemeran $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{OH}$	4
Rajah 1.5	Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan natrium 2,2,2- trifluoroetoksi	6
Rajah 1.6	Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan LiOCHCH_2	8
Rajah 1.7	Skema langkah-langkah penukargantian yang terbentuk daripada tindak balas antara $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan natrium pentaklorofenol ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$)	10
Rajah 1.8	Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara Pentakloro(trifenilfosfazenil)siklotrifosfazena dengan metoksida	12
Rajah 1.9	Interaksi melibatkan koordinasi pasangan elektron sendiri daripada :NPPH_3 dengan P atom pada kedudukan non-geminal	13
Rajah 1.10	Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan N-metiletanolamina dan 3-amino-1 propanol	15
Rajah 1.11	Struktur polifosfazena siklolinear [16], polifosfazena siklomatriks [17] dan polifosfazena linear [18]	17
Rajah 1.12	Skema sintesis polifosfazena siklolinear dengan mencamtumkan fosfazena unit pada polimer poliester	19
Rajah 1.13	Skema sintesis polifosfazena siklolinear dengan mencamtumkan fosfazena unit pada polimer poliuretana	20
Rajah 1.14	Skema tindak balas penyediaan siklomatriks fosfazena-triazina	22

SENARAI RAJAH

Rajah 1.15	Skema sintesis polifosfazena siklomatriks fosfazena [28] daripada terma pempolimeran Tris[4(4'Etilenabenzanilido) fenoloksi] tris(fenoloksi)siklotrifosfazena [27]	24
Rajah 1.16	Skema penyediaan polifosfazena linear	25
Rajah 1.17	Contoh-contoh polifosfazena linear	26
Rajah 1.18	Skema sintesis homopolimer yang mempunyai siklotrifosfazena unit pada bahagian cabang	27
Rajah 1.19	Skema tindak balas pencantuman siklotrifosfazena unit pada rantai induk getah asli cecair terperoksida 50 peratus (ENR-50) melalui tindak balas antara garam sodium 1,3,3,5,5,-(trifluoroetoksi)-1-oksosiklotrifosfazena dengan ENR-50	29
Rajah 1.20	Skema tindak balas pencantuman siklotrifosfazena unit pada rantai induk getah asli cecair terperoksida 50 peratus (ENR-50) melalui dua langkah tindak balas. Langkah pertama melibatkan tindak balas antara ENR-50 dengan meta-aminofenol dan langkah kedua melibatkan tindak balas antara hasil perantaraan terbentuk daripada tindak balas pertama dengan $(\text{NPCl}_2)_3$	31
Rajah 3.1	Skema tindak balas $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan S1 pada nisbah mol 1:1	55
Rajah 3.2	Spektrum FT-IR sampel P1 (Sampel cecair disapukan pada ceper kalium bromida)	57
Rajah 3.3	Spektrum ^1H -NMR sampel P1 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 400 MHz)	58
Rajah 3.4	Spektrum ^{31}P -NMR sampel P1 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	59
Rajah 3.5	Kromatogram TIC GC-MS sampel P1	60
Rajah 3.6	Spektrum jisim GC-MS sampel P1	61

SENARAI RAJAH

Rajah 3.7	Pola serpihan ion-ion molekul P1	61
Rajah 3.8	Spektrum FT-IR sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis (Sampel cecair disapukan pada ceper kalium bromida)	63
Rajah 3.9	Spektrum ^1H -NMR sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 400 MHz)	64
Rajah 3.10	Spektrum ^{31}P -NMR sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	66
Rajah 3.11	Spektrum 2D-COSY ^{31}P - ^{31}P -NMR sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	67
Rajah 3.12	Spektrum ^{31}P -NMR sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis yang dirakamkan pada suhu 25°C , 0°C , -20°C dan -40°C (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	70
Rajah 3.13	Kromatogram TIC GC-MS sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis	73
Rajah 3.14	Spektrum jisim (a) P2; (b) P3-trans	74
	Spektrum jisim (c) P3-cis	75
Rajah 3.15	Pola serpihan ion (a) P2	75
	Pola serpihan ion (b) P3-trans; (c) P3-cis	76
Rajah 3.16	Skema tindak balas $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan S1 pada nisbah mol1:2	77
Rajah 3.17	Skema tindak balas $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan S1 pada nisbah mol1:3	78
Rajah 3.18	Spektrum FT-IR sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5 (Sampel cecair disapukan pada ceper kalium bromida)	80
Rajah 3.19	Spektrum ^1H -NMR sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 400 MHz)	81
Rajah 3.20	Spektrum ^{31}P -NMR sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	83

SENARAI RAJAH

Rajah 3.21	Spektrum 2D-COSY ^{31}P - ^{31}P NMR sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	84
Rajah 3.22	Spektrum ^{31}P -NMR sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5 yang dirakamkan pada suhu $25\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dan $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	86
Rajah 3.23	Kromatogram LC-MS sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5	88
Rajah 3.24	(a) Spektrum jisim bagi puncak yang muncul pada masa retensi 5.89m (rujuk kepada rajah 3.23) (b) Spektrum jisim bagi puncak yang muncul pada masa retensi 10.15 m (rujuk kepada rajah 3.23)	89 89
Rajah 3.25	Serpihan ion (a) P4-trans; (b) P4-cis; (c) P5	90
Rajah 3.26	Spektrum jisim hasil campuran tindak balas $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan S1 pada nisbah mol 1:1 yang tidak dipencilkan	92
Rajah 3.27	Serpihan ion P6	92
Rajah 3.28	Skema tindak balas pembentukan P6	93
Rajah 3.29	Spektrum ^{31}P -NMR bagi sampel campuran produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan $(\text{NPCl}_2)_3$ pada nisbah mol 1:1, 2:1 dan 3:1. $(\text{NPCl}_2)_3$ dimasukkan kemudian sebagai piawaian dalaman. (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	103
Rajah 3.30	Faktor elektronik yang mempengaruhi pembentukan P3-cis daripada P1	104
Rajah 3.31	Langkah pembentukan P4-trans, P4-cis dan P5 daripada P2, P3-trans dan P3-cis	105
Rajah 3.32	Faktor elektronik yang mempengaruhi pembentukan P4-cis daripada P3-cis	106
Rajah 3.33	Produk yang terbentuk daripada tindak balas P1 dengan S1 pada nisbah mol 1:1	109

SENARAI RAJAH

Rajah 3.34	Spektrum ^{31}P -NMR bagi sampel campuran produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan P1 pada nisbah mol 1:1. $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$ dimasukkan kemudian sebagai piawaian dalaman. (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	109
Rajah 3.35	Graf berat produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas S1 dengan P1 pada nisbah mol 1:1 dalam masa tindak balas 0, 10, 20, 30, 40 dan 50 jam.	113
Rajah 4.1	Skema tindak balas P7, P8 dan P9	115
Rajah 4.2	Skema tindak balas penyediaan P9/LENR-56	116
Rajah 4.3	Spektrum FT-IR (a) P7 (Sampel disediakan dengan kaedah KBr pelet)	118
	Spektrum FT-IR (b) P8; (c) P9 (Sampel disediakan dengan kaedah KBr pelet)	119
Rajah 4.4	Spektrum ^1H -NMR P7, P8 dan P9 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 400 MHz)	124
Rajah 4.5	Spektrum ^{31}P -NMR (a) P7 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	126
	Spektrum ^{31}P -NMR (b) P8; (c) P9 (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 162 MHz)	127
Rajah 4.6	Kelok DSC P7, P8 dan P9	133
Rajah 4.7	Secara berasingan kelok TGA dan DTG (a) P7	137
	Secara berasingan kelok TGA dan DTG (b) P8; (c) P9 ;	138
	Secara bersama kelok TGA dan DTG (d) P7, P8 dan P9	139
Rajah 4.8	Cadangan struktur (a) P7 ; (b) P8	140
	Cadangan struktur (c) P9	141
Rajah 4.9	Kelok DSC LENR-56	142
Rajah 4.10	Kelok TGA dan DTG LENR-56	143
Rajah 4.11	Kelok DSC P9/LENR-56	144

SENARAI RAJAH

Rajah 4.12	Kelok TGA dan DTG P9/LENR-56	145
Rajah 4.13	Fotomikrograf SEM P9/LENR-56	146
Rajah 4.14	Graf kepekatan peratusan pecahan gas oksigen lawan masa purata pembakaran PMMA yang disampelkan dalam bentuk bar lilin	151
Rajah 4.15	(a) P9 yang direndam dalam etanol terbakar selepas dinyalakan dalam atmosfera biasa (b) Nyalaan terpadam sebaik sahaja etanol habis terbakar	154
Rajah 4.16	(a) P9/LENR-56 yang direndam dalam etanol terbakar selepas dinyalakan dalam atmosfera biasa (b) Nyalaan terpadam sebaik sahaja etanol habis terbakar	155
Rajah 4.17	Spektrum FT-IR LENR-56, P9 dan P9/LENR-56	157
Rajah 4.18	Spektrum ^1H -NMR (a) LENR-56; (b) P9/LENR-56 Spektrum ^1H -NMR (c) P9/LENR-56 selepas pembesaran skala dan pembedulan "baseline" (Dalam CDCl_3 dan dirakamkan pada 400 MHz)	160 161
Rajah 4.19	Cadangan struktur P9/LENR-56	164
Rajah B-1	Spektrum ^1H -NMR bagi sampel yang hanya mengandungi molekul H_2O dalam CDCl_3	185
Rajah D-1	Spektrum ^{31}P -NMR bagi sampel campuran P2, P3-trans dan P3-cis	187
Rajah D-2	Spektrum ^{31}P -NMR bagi sampel campuran P4-trans, P4-cis dan P5	187

SENARAI SINGKATAN

Bahan Tindak Balas Dan Produk :

$(\text{NPCI}_2)_3$	Heksaklorosiklotrifosfazena
S1	1-Naftol
S2	1,5-Dihidroksinaftalena
Et_3N	Trietilamina
LNR	Getah Asli Cecair
LENR-56	Getah Asli Cecair Terepoksida 56 Peratus
P1	1,3,3,5,5-Pentakloro-1-oksinaftalenasiklotrifosfazena
P2	Geminal 3,3,5,5-tetrakloro-1,1- dioksinaftalenasiklotrifosfazena
P2-trans	Nongeminal trans-1,3,5,5-tetrakloro-1,3- dioksinaftalenasiklotrifosfazena
P2-cis	Nongeminal cis-1,3,5,5-tetrakloro-1,3- dioksinaftalenasiklotrifosfazena
P4-trans	Nongeminal trans-1,3,5-trikloro-1,3,5-trioksinaftalenasiklotrifosfazena
P5	Geminal-3,5,5-trikloro-1,1,3- trioksinaftalenasiklotrifosfazena
P6	Hidrolisis produk
P7	Polimer berklorin yang diperolehi daripada tindak balas $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan S2 pada nisbah mol1:1
P8	Polimer berklorin yang diperolehi daripada tindak balas $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan S2 pada nisbah mol 1:2
P9	Polimer berklorin yang diperolehi daripada tindak balas $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan S2 pada nisbah mol 1:3
P9/LENR-56	Polimer hibrid yang diperolehi daripada tindak balas <i>in-situ</i> $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan S2 pada nisbah mol1:3 dalam kehadiran LENR-56

SENARAI SINGKATAN

Simbol:

CDCl_3	Kloroform-d
COSY	Korelasi Anjakan Homonuklear
d	Dublet
DSC	Analisis Kalorimetri Imbasan Pembezaan
DTG	Analisis Terbitan Termogravimetri
FT-IR	Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier
GPC	Kromatografi Penelapan Gel
Hz	Hertz
NMR	Resonans Magnet Nukleus
LOI	Indeks Oksigen Terhad
s	Singlet
SEM	Mikroskop Elektronik Imbasan
t	Triplet
T _g	Suhu Peralihan Kaca
TGA	Analisis Termogravimetri

**SINTESIS DAN PENCIRIAN SEBATIAN-SEBATIAN MODEL
OKSINAFTALENAKLOROSİKLOTRIFOSFAZENA DAN PEMERANGKAPAN
GETAH ASLI CECAIR TEREPOKSIDA DALAM SIKLOMATRIKS
POLI(1,5-DIOKSINAFTALENAKLOROSİKLOTRIFOSFAZENA)**

ABSTRAK

Tesis ini merangkumi dua bahagian. Bahagian pertama melibatkan tindak balas antara heksaklorosiklotrifosfazena, $(\text{NPCl}_2)_3$, dan 1-naftol, S1, pada nisbah mol 1:1, 1:2 dan 1:3. Tindak balas pada nisbah mol 1:1 menghasilkan 4 sebatian model yang dikenalpasti dan dilabelkan P1, P2, P3-trans dan P3-cis. P1 dapat dipencilkan dengan turus kromatografi manakala P2, P3-trans dan P3-cis diperolehi sebagai satu campuran. Tindak balas pada nisbah mol 1:2 menghasilkan 7 sebatian model iaitu P1, P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis dan P5. P1 dapat dipencilkan sebagai sebatian tulen, manakala P2, P3-trans dan P3-cis diperolehi sebagai satu campuran, dan P4-trans, P4-cis dan P5 juga diperolehi sebagai satu campuran. Tindak balas pada nisbah mol 1:3 menghasilkan 6 sebatian model iaitu P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis dan P5. Dua campuran produk-produk tertentu diperolehi iaitu campuran pertama mengandungi P2, P3-trans dan P3-cis manakala campuran kedua mengandungi P4-trans, P4-cis dan P5. P1 tidak dapat dikesan kerana sebatian ini telah bertindakbalas sepenuhnya dengan S1. Struktur P1, P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis dan P5 dicirikan dengan gabungan beberapa teknik analisis seperti FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, GC-MS dan LC-MS. Bahagian kedua adalah berkaitan dengan tindak balas $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan 1,5-dihidroksinaftalena, S2, pada nisbah mol 1:1, 1:2 dan 1:3 secara berasingan, dan pada nisbah mol 1:3 dengan kehadiran getah asli cecair terepokside 56 peratus (LENR-56). Dua kumpulan hidroksi pada S2 berkedudukan bertentangan, maka, disebabkan kesan sterik, hanya tindak balas

penukargantian intermolekul boleh berlaku antara $(\text{NPCI}_2)_3$ dan S2 bagi menghasilkan polimer hibrid organik-inorganik tertentu. Tiga jenis polimer tersebut telah diperolehi iaitu P7 daripada tindak balas pada nisbah mol 1:1, P8 daripada tindak balas pada nisbah mol 1:2, dan P9 daripada tindak balas pada nisbah mol 1:3. Struktur polimer-polimer ini dicirikan dengan spektroskopi FT-IR, ^1H -NMR dan ^{31}P -NMR. Maklumat struktur yang dapat diperolehi daripada spektrum ^{31}P -NMR sebatian-sebatian model diaplikasikan untuk mencirikan spektrum ^{31}P -NMR P7, P8 dan P9. Kandungan klorin dalam P7, P8 dan P9 juga ditentukan daripada spektrum ^{31}P -NMR masing-masing. Daripada maklumat ini, darjah tindak balas penukargantian kumpulan klorin dengan S2 bagi menghasilkan P7, P8 dan P9 dapat ditentukan. Berdasarkan darjah tindak balas penukargantian tersebut, struktur keseluruhan P7, P8 dan P9 ditentukan iaitu masing-masing berbentuk siklolinear, semi-siklomatriks dan siklomatriks. Sifat terma P7, P8 dan P9 dideduksikan daripada kelok TGA, DTG dan DSC. Penyediaan P9 dengan kehadiran LENR-56 telah menghasilkan satu polimer hibrid baru, dilabelkan P9/LENR-56, yang dipercayai terdiri daripada rantai-rantai getah asli terepoksida yang terperangkap sepenuhnya dalam siklomatriks, P9. Kelok DSC P9/LENR-56 menunjukkan hanya satu nilai T_g pada $69.4\text{ }^\circ\text{C}$. Nilai T_g ini adalah di antara T_g LENR-56 tulen ($-10.1\text{ }^\circ\text{C}$) dan T_g P9 tulen ($100.7\text{ }^\circ\text{C}$). Fotomikrograf SEM P9/LENR-56 menunjukkan morfologi permukaan yang homogen, dan ini adalah sejajar dengan keputusan analisis kelok DSC P9/LENR-56. Oksigen Indeks Terhad ("Limiting Oxygen Index") P7, P8, P9 dan P9/LENR-56 ditentukan dengan menggunakan "Candle Type Flammability Tester- No. 606, Model D" dan nilai masing-masing adalah 70.9, 68.3, 67.3 dan 28.5. Bahan-bahan ini mempunyai sifat kerencatan kebakaran yang amat baik iaitu tidak terbakar dalam atmosfera biasa dan mempamerkan sifat padam-sendiri.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODEL COMPOUNDS OF
OXYNAPHTHALENECHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE AND THE
ENTRAPMENT OF LIQUID EPOXIDIZED NATURAL RUBBER IN THE
CYCLOMATRIX OF
POLY(1,5-DIOXYNAPHTHALENE)CHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE**

ABSTRACT

This thesis consists of two parts. Part one concerns with the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene, $(\text{NPCl}_2)_3$, with 1-naphthol, S1, in the mole ratio of 1:1, 1:2 and 1:3. The reaction at 1:1 mole ratio afforded 4 model compounds that were identified and labeled as P1, P2, P3-trans and P3-cis. P1 could be isolated in pure form using column chromatography, whereas P2, P3-trans and P3-cis were obtained as a mixture. The reaction at 1:2 mole ratio yielded 7 model compounds: P1, P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis and P5. P1 was isolated as a pure compound, whereas P2, P3-trans and P3-cis were obtained as a mixture, and P4-trans, P4-cis and P5 were also obtained as a mixture. The reaction at 1:3 mole ratio yielded 6 model compounds: P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis and P5. Two separate mixtures were obtained, one contained P2, P3-trans and P3-cis and the other contained P4-trans, P4-cis and P5. P1 could not be detected because it was completely consumed in the reaction. The structure of P1, P2, P3-trans, P3-cis, P4-trans, P4-cis and P5 were characterized using a combination of several analytical techniques such as FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, GC-MS and LC-MS. Part two relates with the reaction of $(\text{NPCl}_2)_3$ with 1,5-dihydroxynaphthalene, S2, in the mole ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 separately, and in the mole ratio of 1:3 in the presence of liquid 56 percent epoxidized natural rubber (LENR-56). The two hydroxyl groups of S2 are located

nonadjacent to each other; hence, due to steric hindrance, only inter-molecular reaction could occur between $(\text{NPCl}_2)_3$ and S1 giving rise to a class of organic-inorganic hybrid polymer. Three different aforementioned polymers were obtained, that is P7 from the 1:1 mole ratio reaction, P8 from the 1:2 mole ratio reaction, and P9 from the 1:3 mole ratio reaction. The structure of these polymers were characterized by FT-IR, ^1H -NMR and ^{31}P -NMR spectroscopy. Structural information deciphered from the ^{31}P NMR spectrum of the model compounds aided in the interpretation of the ^{31}P NMR spectrum of P7, P8 and P9. The chlorine content of P7, P8 and P9 could also be determined from the ^{31}P NMR spectrum of P7, P8 and P9. From this information, the degree of substitution of chlorine by S2 affording P7, P8 and P9 could be ascertained. Based on the degree of substitution, the overall structure of P7, P8 and P9 could be assigned as cyclolinear, semi-cyclomatrix and cyclomatrix, respectively. The thermal properties of P7, P8 and P9 were deduced from TGA, DTG and DSC curves. The preparation of P9 in the presence of LENR-56 produced a new hybrid polymer, labeled as P9/LENR-56, which is composed of epoxidized natural rubber chains trapped completely in the cyclomatrix, P9. DSC curve of P9/LENR-56 shows only one Tg value at $69.4\text{ }^\circ\text{C}$, which is between the Tg value of a neat LENR-56 ($-10.1\text{ }^\circ\text{C}$) and that of a neat P9 ($100.7\text{ }^\circ\text{C}$). SEM photomicrographs of P9/LENR-56 show a homogeneous surface morphology that is in accordance with the result reveals by its DSC curve. The Limiting Oxygen Index (LOI) of P7, P8, P9 and P9/LENR-56 was determined using Candle Type Flammability Tester- No. 606, Model D and the value is 70.9, 68.3, 67.3 and 28.5, respectively. The materials have good fire retardant properties: could not burn in normal atmospheric condition and exhibited self-extinguishability.

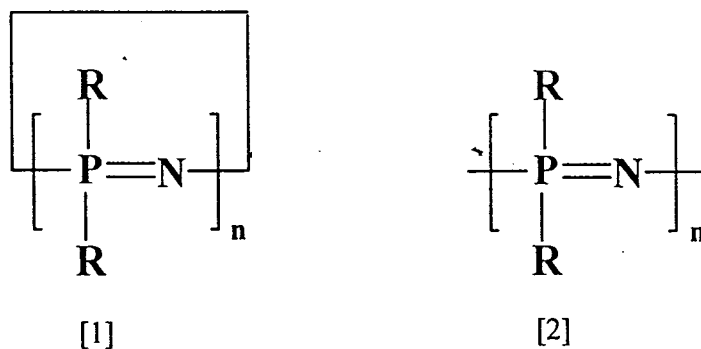
BAB 1

PENGENALAN

1.1 Tinjauan Bacaan

1.1.1 Fosfazena

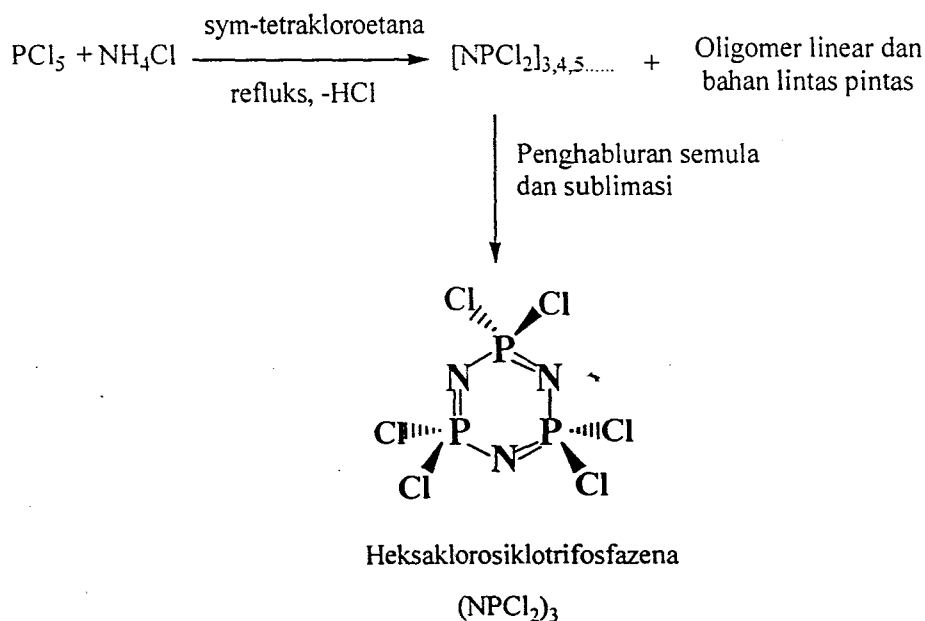
Fosfazena adalah sebatian yang mengandungi atom fosforus pentavalen dan atom nitrogen trivalen yang tersusun secara selang seli, dan pada setiap atom fosforus terdapat dua atom atau kumpulan tertukarganti (R). Sebatian fosfazena tersebut boleh wujud dalam bentuk gelang dan rantai panjang, sila lihat Rajah 1.1 (Allcock, 1972). Kumpulan R pada atom fosforus boleh terdiri daripada juzuk organik, tak organik, organometalik atau campuran juzuk-juzuk organik dan tak organik (Mark *et al.*, 1992). Unit ulangan, *n*, bagi gelang adalah dalam julat 3 - 40 (Oakley, *et al.*, 1985; Caminade and Majoral, 1994) dan bagi rantai panjang adalah agak panjang, sebagai contoh *n* = 15000 (Allcock and Kugel, 1965)



Rajah 1.1 Contoh fosfazena gelang [1] dan rantai panjang [2]

1.1.2 Siklotrifosfazena

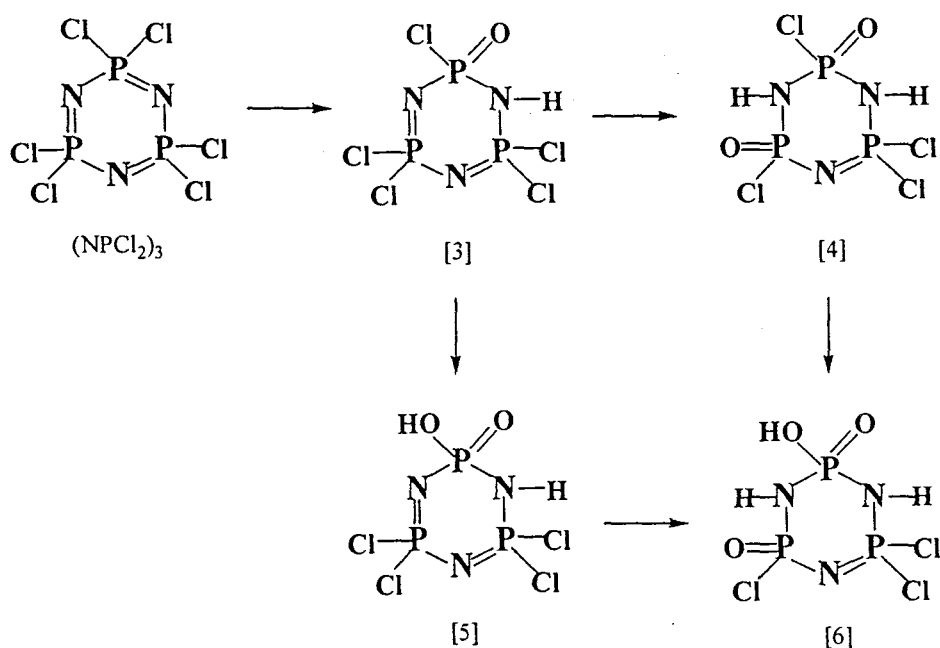
Heksaklorosiklotrifosfazena (NPCl_2)₃ adalah bahan tindak balas permulaan utama yang digunakan dalam kajian ini. Sebatian ini mempunyai struktur siklik yang terdiri daripada 3 atom fosforus dan 3 atom nitrogen yang tersusun secara selang seli, dan pada setiap atom fosforus terikat dengan dua atom klorin. (NPCl_2)₃ boleh disediakan melalui tindak balas antara fosforus pentaklorida, PCl_5 , dengan ammonium klorida, NH_4Cl , dengan menggunakan sym-tetrakloroetana atau klorobenzena sebagai pelarut. Ringkasan skema tindak balas diberi dalam Rajah 1.2. (NPCl_2)₃ tulen yang diperolehi melalui proses penghabluran semula dan sublimasi merupakan suatu hablur putih yang mempunyai takat lebur 114 °C dan larut dalam pelarut organik polar dan tidak polar. Atom-atom klorin pada (NPCl_2)₃ boleh ditukarganti dengan pelbagai jenis nukleofil (Allcock, 1972a; Gleria and De Jaeger, 2001; Lu and Hamerton, 2002).



Rajah 1.2 Skema tindak balas penyediaan (NPCl_2)₃

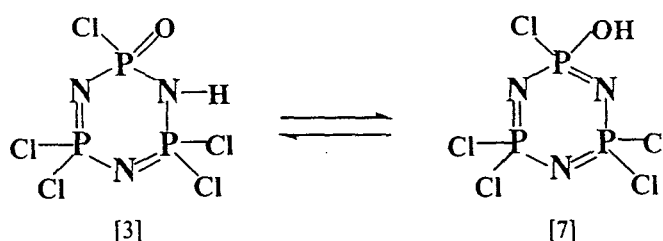
1.1.3 Tindak Balas Hidrolisis $(\text{NPCI}_2)_3$

$(\text{NPCI}_2)_3$ mudah mengalami proses hidrolisis dalam larutan yang mengandungi H_2O dengan kehadiran kumpulan yang mempunyai pasangan elektron sendiri seperti trietilamina (Au, Y.M. 2002). Gabler dan Haw (1990) dengan menggunakan kaedah pemantauan spektroskopi ^{31}P -NMR telah berjaya mengenalpasti 4 produk hidrolisis iaitu [3], [4], [5] dan [6], seperti yang dipaparkan pada Rajah 1.3.



Rajah 1.3 Skema tindak balas hidrolisis $(\text{NPCI}_2)_3$

Dalam larutan, [3] mengalami keseimbangan tautomerik untuk membentuk [7], seperti dipaparkan pada Rajah 1.4. [3] merupakan bentuk tautomerik yang lebih stabil kerana lebih banyak tenaga diperlukan untuk memutuskan ikatan P=O berbanding dengan ikatan P-OH. Namun begitu, Dr Mas dan Au (2002) telah melaporkan bahawa kestabilan [3] bukan sahaja bergantung kepada P=O tetapi juga bergantung kepada pembentukan dimer.



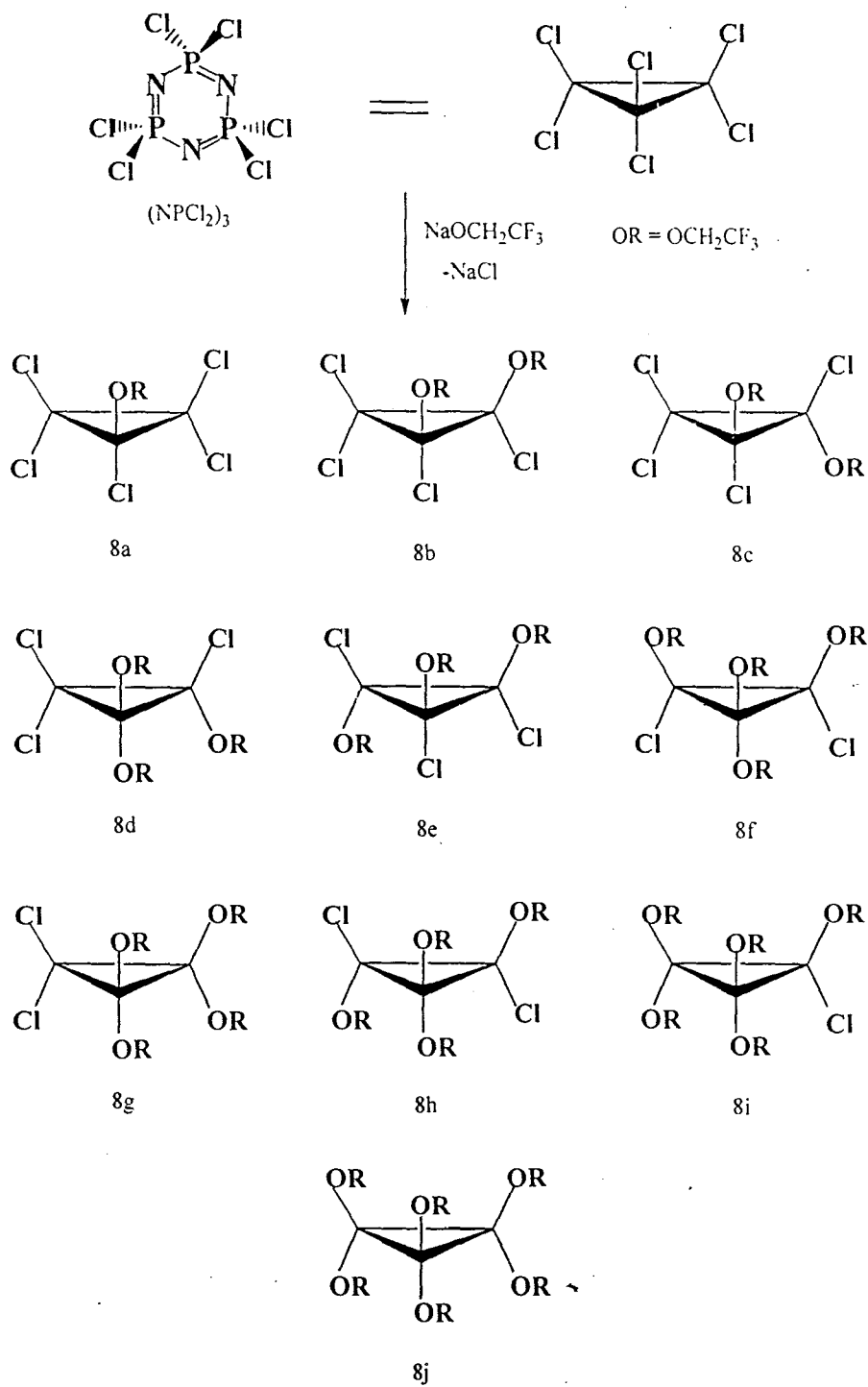
Rajah 1.4 Ketautemeran $N_3P_3Cl_5OH$

1.1.4 Tindak Balas $(NPCl_2)_3$ Dengan Nukleofilik Oksoanion

Kajian tentang kelakuan penukargantian nukleofilik oksoanion (alkoksida, viniloksida dan ariloksida) terhadap $(NPCl_2)_3$ pada nisbah mol tindak balas yang berbeza telah mendapat pemerhatian yang penting daripada para saintis. Daripada kajian mereka, didapati bahawa faktor sterik dan faktor elektronik memainkan peranan yang penting dalam penentuan orientasi penukargantian oksoanion terhadap $(NPCl_2)_3$. Secara umumnya, faktor sterik menyebabkan pembentukan penukargantian non-geminal dan trans-non-geminal manakala faktor elektronik menyebabkan pembentukan penukargantian geminal dan cis-non-geminal.

1.1.4.1 Tindak Balas $(\text{NPCI}_2)_3$ Dengan Alkoksida

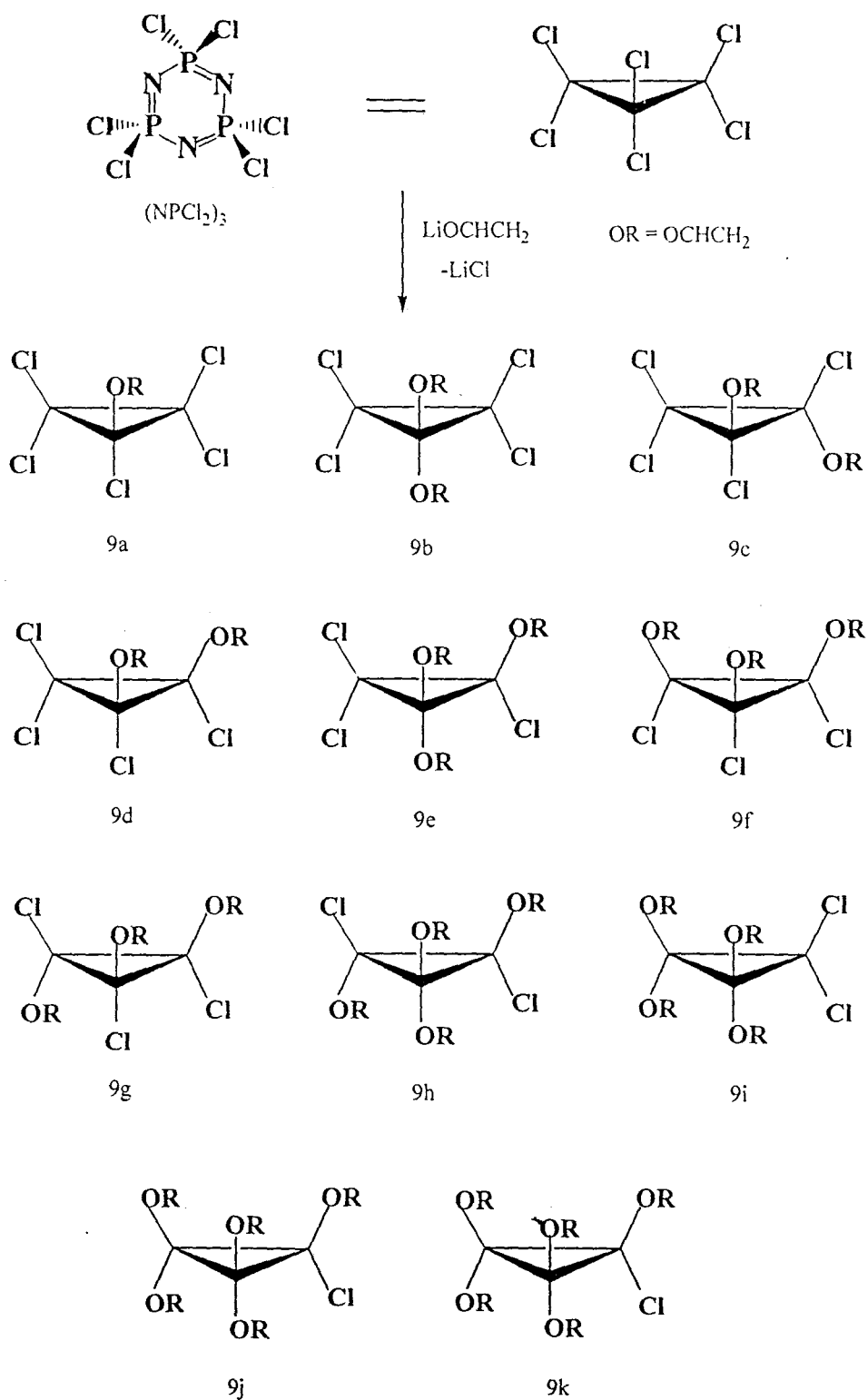
Tindak balas antara $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan natrium 2,2,2-trifluoroetoksi pada nisbah mol yang berbeza telah menghasilkan 9 produk pada darjah penukargantian yang berbeza. Produk-produk yang dihasilkan diberikan dalam Rajah 1.5. Didapati bahawa 8c trans non-geminal dwi(trifluoroetoksi) dan 8e trans non geminal tri(trifluoroetoksi) adalah hasil utama dalam tindak balas tersebut. Selain itu, juga didapati bahawa ketidakwujudan penukargantian geminal pada peringkat dwi penukargantian. Pemerhatian di atas, telah membuktikan bahawa orientasi tindak balas ini didominasi oleh faktor sterik. Kesan sterik daripada kumpulan trifluoroetoksi yang tertukarganti, akan mengarah nukleofilik yang seterusnya menyerang pada kedudukan trans-non geminal yang kurang sterik (Allcock *et al.*, 1975).



Rajah 1.5 Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara $(NPCl_2)_3$ dengan natrium 2,2,2- trifluoroetoksi

1.1.4.2 Tindak Balas $(\text{NPCI}_2)_3$ Dengan Viniloksida

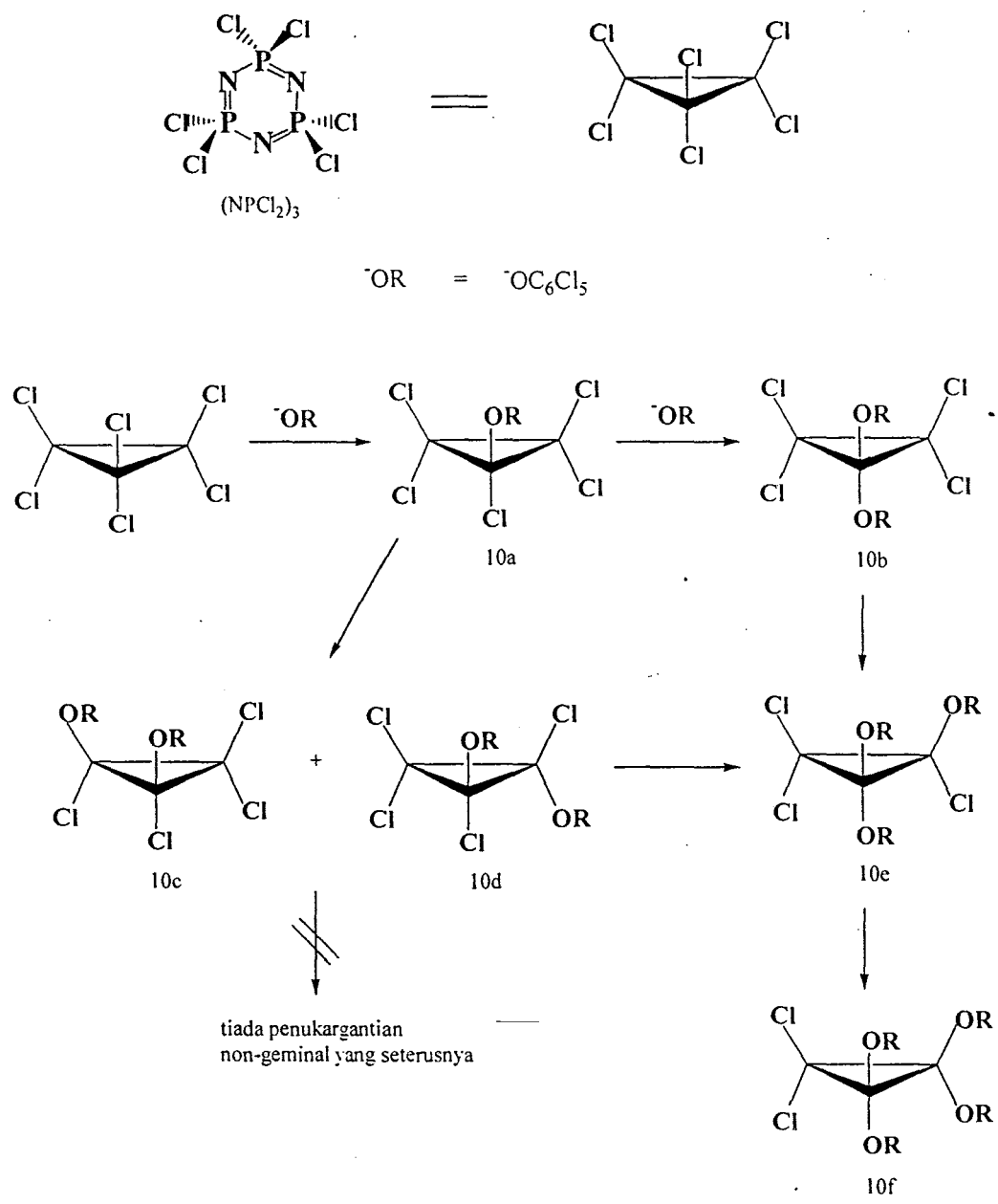
Tindak balas antara $(\text{NPCI}_2)_3$ dengan litium asetilaldehyd, LiOCHCH_2 , pada nisbah mol yang berbeza menghasilkan satu siri terbitan (viniloksi)klorosiklotrifosfazena, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{n}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($n = 1-6$). Struktur produk-produk yang terbentuk dipaparkan pada Rajah 1.6. Pada peringkat dwipenukargantian, didapati bahawa terdapat tiga isomer yang terbentuk, iaitu geminal dwipenukargantian (9b) dan campuran trans/cis non geminal dwipenukargantian (9c dan 9d). Pembentukan 9b merupakan contoh pertama terbitan geminal dwipenukargantian yang terhasil daripada tindak balas oksoanion dengan $(\text{NPCI}_2)_3$. Dengan membandingkan integrasi puncak relatif spektrum ^{31}P -NMR campuran 9b, 9c dan 9d, peratusan hasil relatif 9b, 9c dan 9d dapat dihitung dan nilainya adalah 4 % untuk geminal dwipenukargantian (9b) dan 53% dan 43% untuk dua non geminal dwipenukargantian (9c dan 9d). Peratusan di atas, membuktikan bahawa orientasi tindak balas ini didominasi oleh faktor sterik. Kajian ini juga membuktikan keupayaan spektroskopi ^{31}P -NMR untuk membuat analisis secara kualitatif dan kuantitatif (Ramachandran and Allen, 1983).



Rajah 1.6 Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara $(NPCl_2)_3$ dengan $LiOCHCH_2$

1.1.4.3 Tindak Balas (NPCI_2)₃ Dengan Feniloksida

Tindak balas antara (NPCI_2)₃ dengan natrium pentaklorofenol ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$) telah dikaji oleh Depree *et al.*, 2000. Berbeza dengan orientasi tipikal tindak balas (NPCI_2)₃ dengan oksoanion yang didominasi oleh penukargantian non-geminal, tindak balas antara (NPCI_2)₃ dengan $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$ didominasi oleh penukargantian geminal. Kajian ini dilakukan melalui penelitian hasil yang terbentuk daripada spektrum ^{31}P -NMR dalam selang masa yang tertentu. Melalui penelitian ini, skema langkah penukargantian dalam tindak balas ini dapat ditentukan dan keputusan yang diperolehi dipaparkan dalam Rajah 1.7. Merujuk rajah tersebut, jelas diperhatikan bahawa penukargantian geminal adalah lebih dominan daripada penukargantian non-geminal. Penukargantian non-geminal (10c dan 10d) hanya berlaku pada peringkat dwipenukargantian dan peratusan hasilnya hanya merangkumi satu per tiga daripada jumlah hasil dwipenukargantian. Selepas 10-13 hari, didapati bahawa geminal tetrapenukargantian (10f) adalah hasil utama dan tiada produk dengan darjah penukargantian yang lebih tinggi diperhatikan. Dengan dominasi penukargantian geminal, mengimplikasi bahawa faktor elektronik lebih berpengaruh daripada faktor sterik dalam penentuan orientasi penukargantian dalam tindak balas ini. $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ adalah kumpulan penarik elektron yang kuat dan kesan ini menyebabkan kumpulan $\text{PCI}(\text{OR})$ menjadi kawasan yang lebih elektrofilik daripada kumpulan PCI_2 . Sejajar dengan itu, kumpulan $\text{PCI}(\text{OR})$ adalah lebih reaktif terhadap serangan $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ daripada kumpulan PCI_2 . Faktor elektronik ini yang mengakibatkan fenomena dominasi penukargantian geminal.

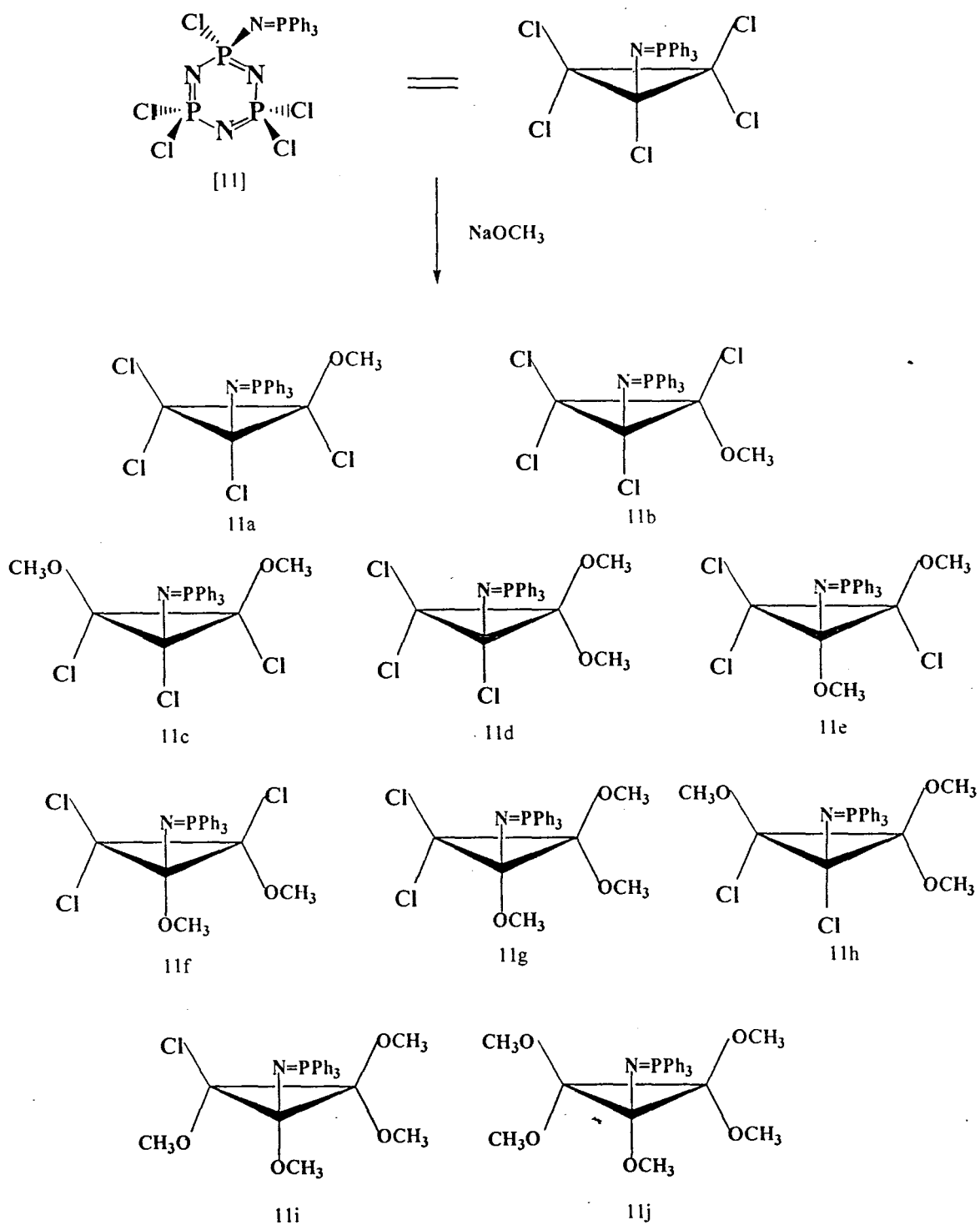


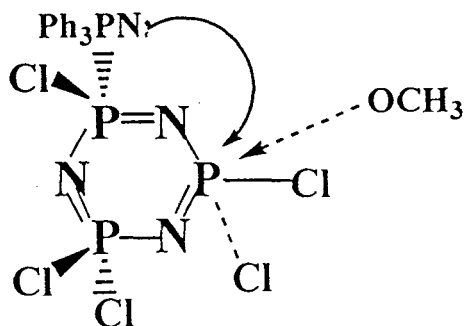
Rajah 1.7 Skema langkah-langkah penukargantian yang terbentuk daripada tindak balas antara $(NPCl_2)_3$ dengan natrium pentaklorofenol (C_6Cl_5ONa)

1.1.4.4 Tindak Balas Pentakloro(trifenilfosfazenil)siklotrifosfazena Dengan

Metoksida

Dalam tindak balas $N_3P_3(NPPh_3)Cl_5$, [11], dengan natrium metoksida ($NaOCH_3$), 10 produk terbitan $N_3P_3(NPPh_3)(OCH_3)_nCl_{5-n}$ ($n=1-5$) telah berjaya diidentitikan, sila lihat Rajah 1.8. Pada peringkat monopenukargantian, didapati terdapat dua isomer yang terbentuk iaitu 11a dan 11b, dan 11a adalah hasil utama berbanding dengan 11b. Dengan keputusan ini, dapat dirumuskan bahawa pada peringkat ini penukargantian cis-non-geminal adalah dominan daripada trans-non-geminal. Faktor elektronik yang melibatkan interaksi antara pasangan elektron sendiri daripada kumpulan $:NPPh_3$ dengan P atom pada kedudukan non-geminal telah dicadangkan untuk menerangkan dominasi tersebut, sila lihat Rajah 1.9. Melalui interaksi ini, atom Cl pada kedudukan trans non-geminal adalah lebih mudah diionkan berbanding dengan atom Cl pada kedudukan cis-non-geminal. Kesan ini akan mengarah nukleofilik yang seterusnya menyerang pada kedudukan cis-non-geminal. Pada peringkat dwipenukargantian, terdapat 4 isomer (11c-11f) yang terbentuk. Secara umumnya, penukargantian non-geminal adalah tindak balas jenis SN_2 manakala penukargantian geminal adalah tindak balas jenis SN_1 . Oleh yang demikian, kehadiran geminal dan non-geminal isomer pada peringkat ini, telah membuktikan bahawa wujudnya persaingan antara tindak balas SN_1 dan SN_2 . Persaingan ini berlaku kerana nukleofilik yang besar ($:NPPh_3$) pada gelang fosfazena akan merencatkan tindak balas SN_2 dan seterusnya menggalakkan tindak balas SN_1 (Kumara and Krisnamurthy, 1986).





Rajah 1.9 Interaksi melibatkan koordinasi pasangan elektron sendiri daripada :NPh₃ dengan P atom pada kedudukan non-geminal

1.1.5 Tindak balas (NPh₂)₃ Dengan Nukleofilik Amina

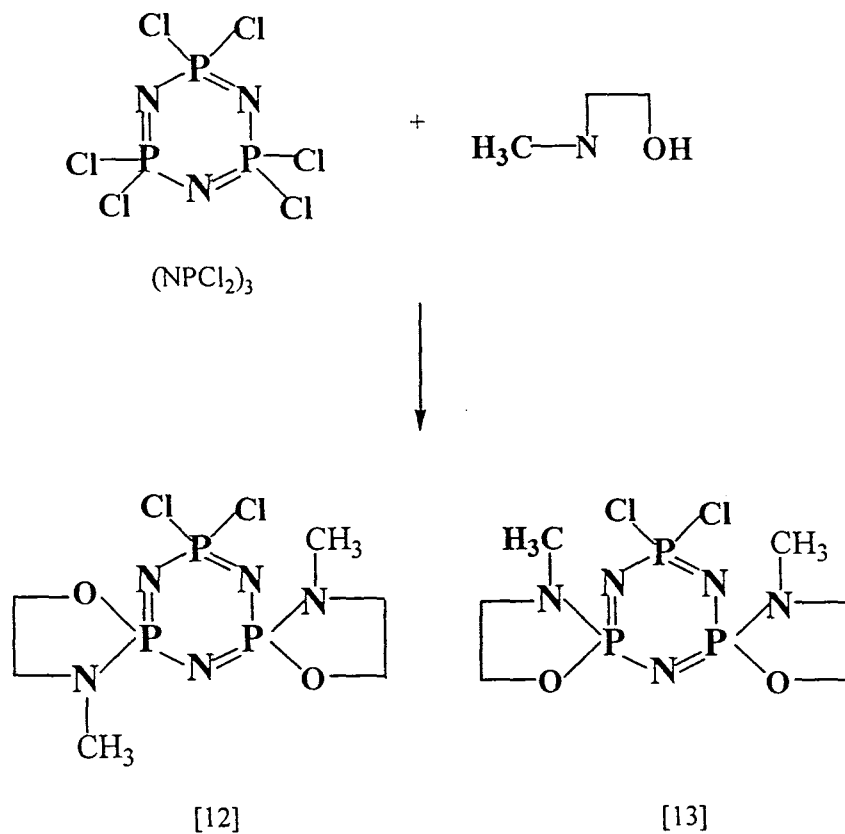
Seperti dalam tindak balas antara (NPh₂)₃ dengan oksoanion, orientasi penukargantian amina terhadap (NPh₂)₃ juga dipengaruhi oleh faktor sterik dan faktor elektronik. Secara umumnya, tindak balas antara ammonia dengan (NPh₂)₃ mengutamakan penukargantian geminal pada peringkat dwipenukargantian, manakala tindak balas amina primer dengan (NPh₂)₃ mengubah keutamaan daripada penukargantian non-geminal ke geminal pada peringkat dwipenukargantian dengan peningkatan saiz amina primer. Sebagai contoh, metilamina mengutamakan penukargantian non-geminal dwipenukargantian (Golgdschmidt *et al.*, 1972), manakala etilamina mengutamakan penukargantian geminal dwipenukargantian (Das *et al.*, 1973). Fenomena di atas adalah disebabkan oleh faktor sterik. Kesan sterik daripada kumpulan amina yang besar akan merencatkan tindak balas S_N₂ yang berperanan dalam pembentukan penukargantian non-geminal, dan seterusnya menggalakan tindak balas S_N₁ yang berperanan dalam pembentukan penukargantian geminal. Kesan elektronik dapat diperhatikan dalam tindak balas antara (β-haloetil)amina

dengan $(\text{NPCI}_2)_3$ (Allen and MacKay, 1986). Sementara tindak balas etilamina mengarahkan penukargantian non-geminal, tindak balas $(\beta\text{-haloetil})$ amina mengarahkan penukargantian geminal. $(\beta\text{-haloetil})$ amina adalah kumpulan penarik elektron yang kuat dan kesan ini menyebabkan kumpulan PCI(OR) menjadi kawasan yang lebih elektrofilik daripada kumpulan PCI_2 . Sejajar dengan itu, kumpulan PCI(OR) adalah lebih reaktif terhadap serangan $(\beta\text{-haloetil})$ amina daripada kumpulan PCI_2 .

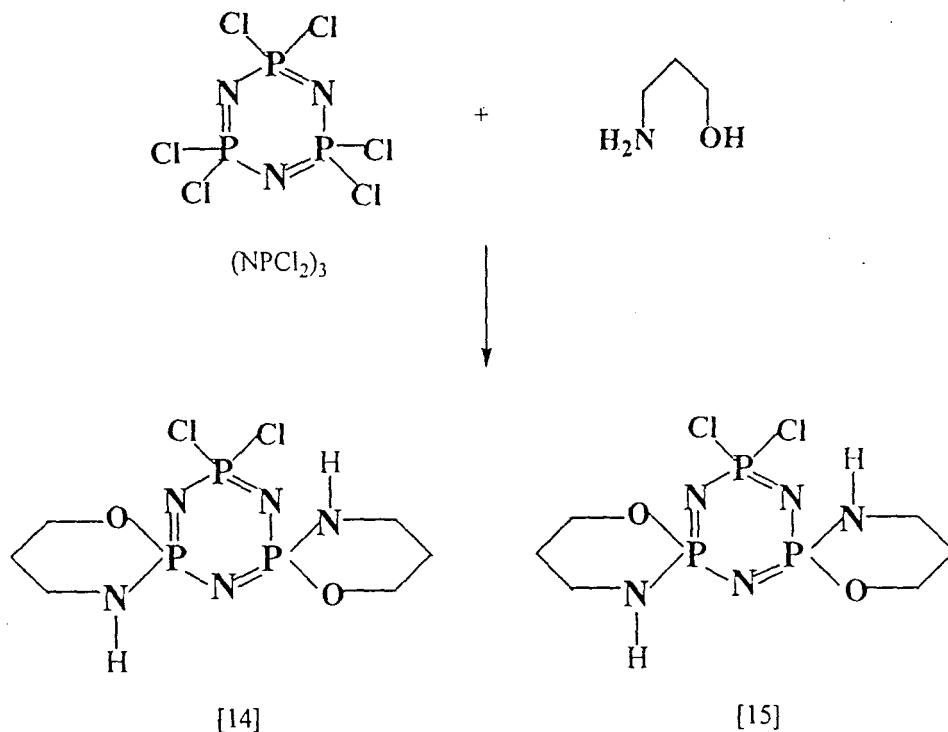
1.1.6 Sifat Stereogenik Sebatian Kiral Siklotrifosfazena

Sebatian-sebatian siklotrifosfazena yang disediakan oleh Coles *et al.*, (2004) seperti dipaparkan pada Rajah 1.10 adalah molekul kiral. Geometri isomer cis dan trans [12], [13] dan [15] ditentukan dengan menggunakan X-ray kristalografi. Geometri isomer [14] tidak dapat ditentukan daripada X-ray kristalografi disebabkan kesan satah cermin. Sifat-sifat stereogenik [12], [13], [14] dan [15] dikaji daripada spektroskopi ^{31}P -NMR dengan menggunakan *chiral solvating agent (CSA)*, $(S)\text{-}(+)\text{-}2,2,2\text{-trifluoro-}1\text{-(9'-anthry)ethanol}$. CSA akan membentuk kompleks dengan molekul kiral dan seterusnya menyebabkan perubahan pada resonans molekul kiral dalam spektrum ^{31}P -NMR. Daripada perubahan yang diperhatikan, sifat stereogenik molekul kiral sama ada meso atau rasemik dapat ditentukan. Bagi meso, perubahan yang diperhatikan adalah anjakan kimia dan tiada perubahan pada corak pemisahan resonans, manakala bagi rasemik adalah anjakan kimia dan pemecahan pada corak pemisahan resonans daripada satu resonans kepada dua resonans yang sama intensiti. Berdasarkan itu, sifat stereogenik bagi isomer cis [13] dan [15] adalah meso dan bagi isomer trans [12] adalah rasemik. Seperti diterangkan sebelum ini, geometri isomer bagi [14] tidak dapat ditentukan daripada X-ray kristalografi,

tetapi sekarang dapat ditentukan melalui sifat stereogeniknya. Sifat stereogenik [14] adalah rasemik maka geometriknya trans.



Rajah 1.10 Produk-produk yang terbentuk daripada tindak balas antara $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan N-metiletanolamina dan 3-amino-1-propanol

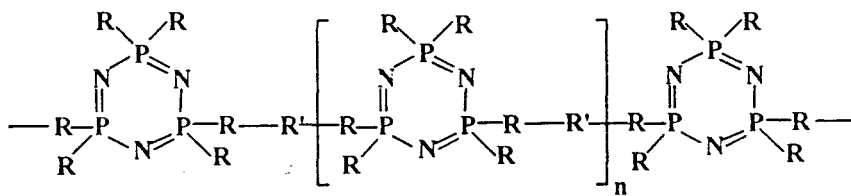


Rajah 1.10, sambungan

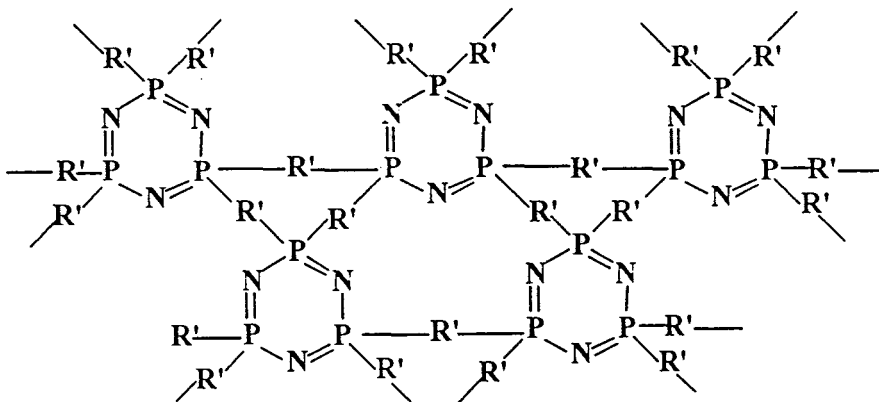
1.1.7 Polimer Fosfazena

Poli(organofosfazena) adalah sejenis hibrid inorganik-organik polimer yang unik kerana mempunyai darjah perubahan besar. Dengan mengubahsuaikan kaedah sintesis dan nukleofilik yang tertukarganti, pada polimer organofosfazena pelbagai fungsi polimer dengan sifat-sifat yang dikehendaki dapat disediakan. Dengan kata lain, bermakna kita dapat mereka jenis polimer organofosfazena yang diperlukan. Secara umumnya, polimer organofosfazena mempamerkan sifat-sifat kestabilan terma yang tinggi, ciri-ciri kerencatan kebakaran yang baik dan tahan terhadap kakisan kimia. Pelbagai poli(organofosfazena) telah dimajukan dan diaplikasikan dalam bidang biobahan, bioperubatan, biodegrasi polimer, ketidakbakaran bahan dan elastomer.

Polimer fosfazena boleh dikategorikan kepada tiga jenis struktur yang utama iaitu siklolinear [16], siklomatriks [17] dan polifosfazena linear [18] seperti dipaparkan pada Rajah 1.11. Antara jenis ini, [18] mendapat kajian paling intensif daripada para saintis. Sementara itu, [16] adalah paling kurang dikaji kerana melibatkan kaedah sintesis yang kompleks. [17] pula adalah lebih ditumpukan daripada [16] kerana terdapat beberapa kaedah sintesis boleh digunakan dan berpotensi dimajukan sebagai bahan yang berguna.

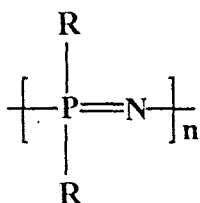


[16]



[17]

Rajah 1.11 Struktur polifosfazena siklolinear [16], polifosfazena siklomatriks [17] dan polifosfazena linear [18]

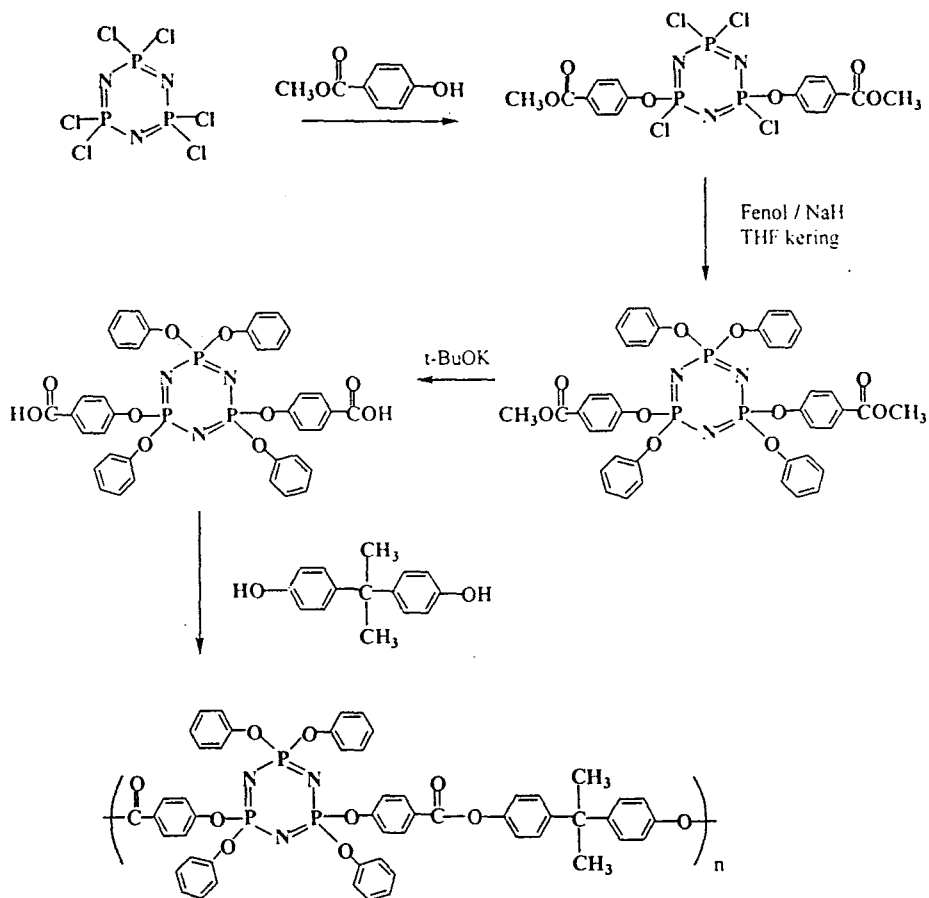


[18] R - monodentat
 R' - bidentat

Rajah 1.11 , sambungan

1.1.8 Polifosfazena Siklolinear

Kajian tentang polifosfazena siklolinear telah dilaporkan oleh beberapa saintis dan antaranya adalah Miyata *et al.*, 1996a. Beliau telah berjaya menghasilkan polifosfazena siklolinear dengan merangkaikan fosfazena unit pada polimer poliester. Skema sintesisnya dipaparkan pada Rajah 1.12. Keputusan GPC menunjukkan polimer siklolinear ini [19], mempunyai jisim molekul relatif yang sederhana iaitu, $M_w = 22000$ dengan polidiversiti $M_w/M_n = 2.0$. Di samping itu, nilai T_g yang rendah 65°C , menunjukkan [19] mempunyai darjah kebebasan yang besar. [19] adalah stabil sehingga suhu 390°C dan mempunyai residu char 25 % pada suhu 600°C . Berbanding dengan polimer poliester tanpa fosfazena unit, [19] memiliki nilai T_g yang lebih rendah dan kandungan residu char yang lebih tinggi. Perubahan ini jelasnya adalah disebabkan kehadiran fosfazena unit dalam [19]. [19] mempunyai sifat padam sendiri.

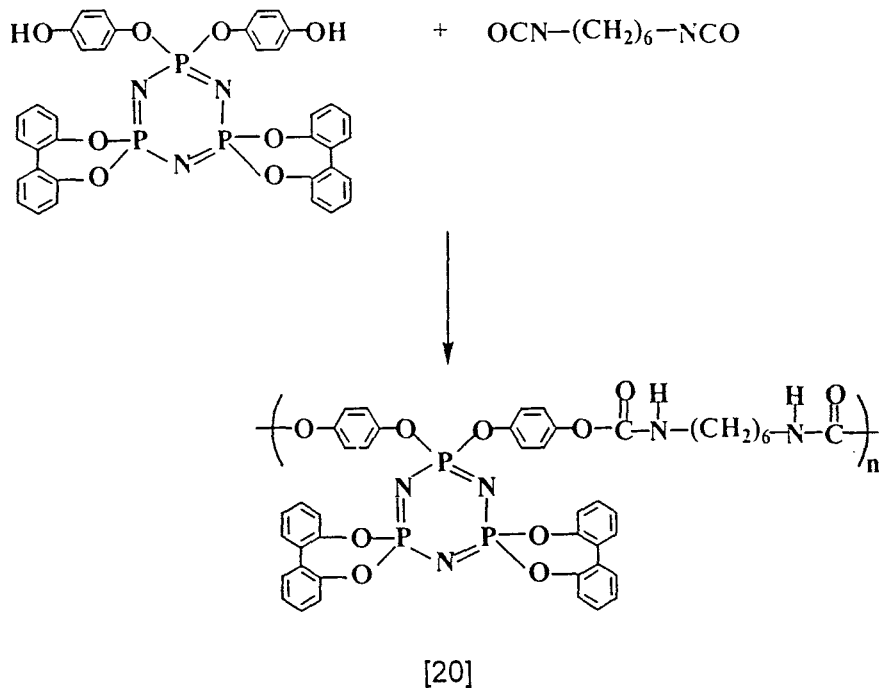


[19]

Rajah 1.12 Skema sintesis polifosfazena siklolinear dengan mencantumkan fosfazena unit pada polimer poliester

Satu lagi contoh polifosfazena siklolinear telah disintesis oleh Dez, Henry and Jaeger (1999a) dengan mencantumkan fosfazena unit pada poliuretena. Skema tindak balas dipaparkan pada Rajah 1.13. Siklolinear fosfazena [20] yang dihasilkan mula degradasi pada suhu 373 °C dan suhu 387 °C diperlukan untuk degradasi sebanyak 10 %. Residu charnya adalah tinggi iaitu sebanyak 47 % pada suhu 600 °C. Poliuretana tanpa fosfazena unit pula, mula degradasi pada suhu 264 °C dan suhu 280 °C diperlukan untuk

degrasi sebanyak 10 %, Selain itu, didapati juga residu charnya hanya 7 % pada suhu 600 °C. Perbandingan di atas jelasnya membuktikan kehadiran fosfazena unit telah berjaya meningkatkan kestabilan terma dan kandungan residu char poliuretana. [20] didapati memiliki sifat padam sendiri apabila terdedahkan kepada sumber api.

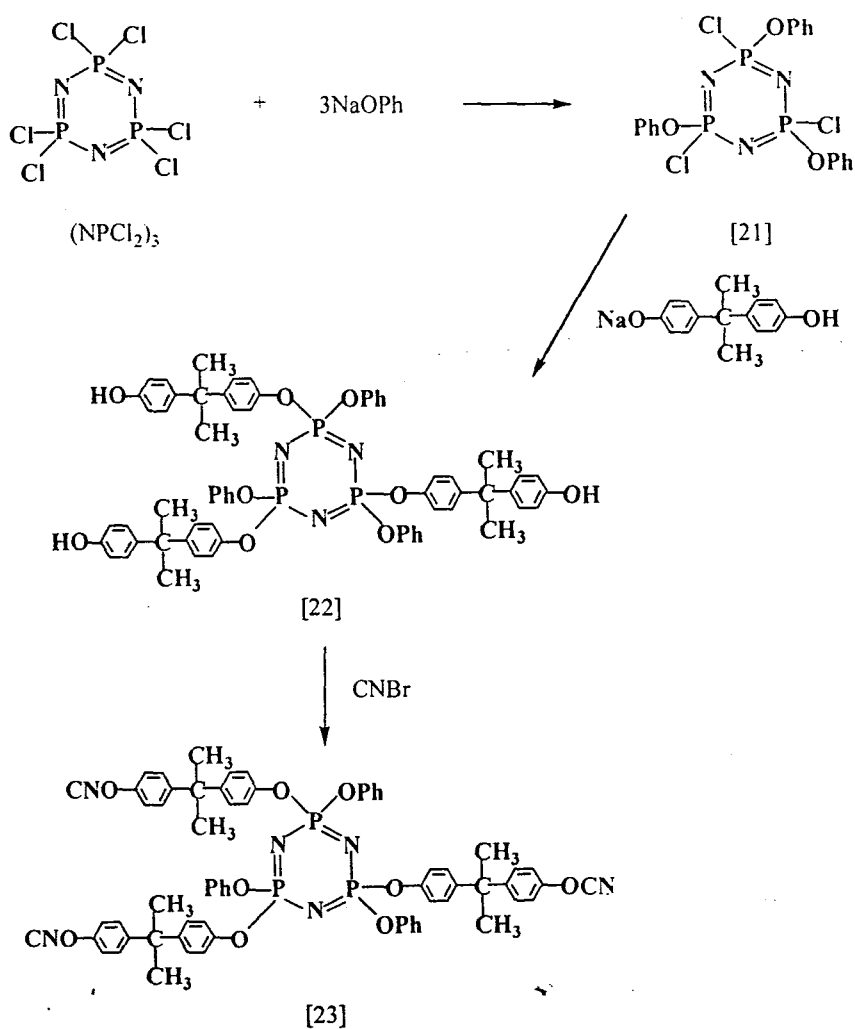


Rajah 1.13 Skema sintesis polifosfazena siklolinear dengan mencantumkan fosfazena unit pada polimer poliuretana

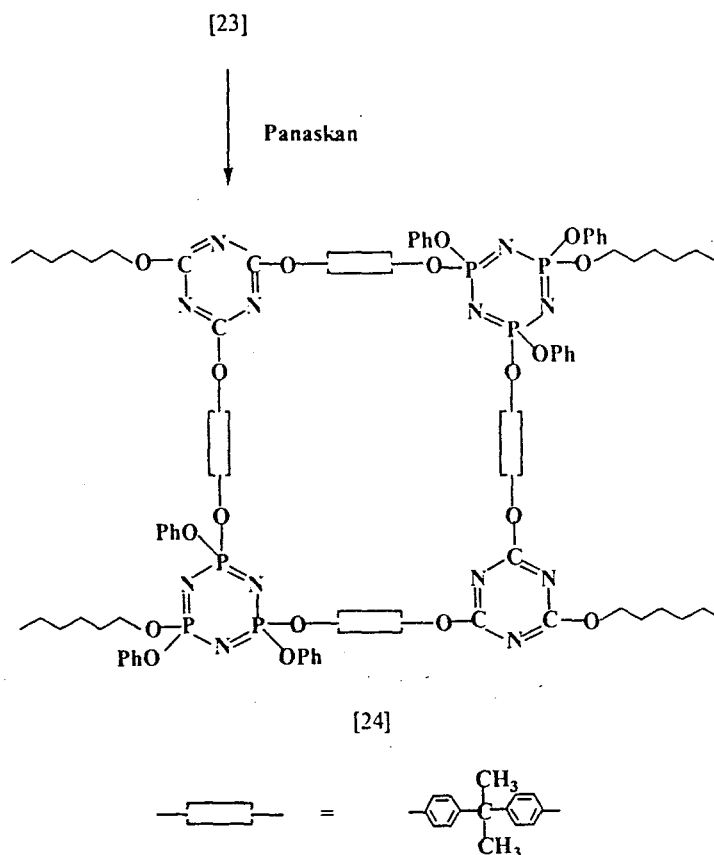
1.1.9 Polifosfazena Siklomatriks

Sejak kebelakangan ini, banyak kajian tentang polifosfazena siklomatriks telah dilaporkan. Polimer fosfazena-triazina merupakan salah satu contoh polifosfazena siklomatriks. Skema tindak balas dipaparkan pada Rajah 1.14. Peringkat awal sintesis melibatkan tindak balas antara $(\text{NPCl}_2)_3$ dengan mononatrium fenoksida pada nisbah mol 1:3 bagi menghasilkan produk [21]. Atom klorin yang tertinggal pada [21] seterusnya ditukargantikan oleh nukleofilik mononatrium bisfenol-A untuk membentuk produk [22]. Langkah seterusnya melibatkan penukaran kumpulan hidroksi pada [22] kepada kumpulan sianida dengan menggunakan reaktan siana bromida. Hasil yang diperolehi [23] kemudian dipolimerkan pada suhu $250\text{ }^\circ\text{C}$ dibawah vakum selama 2 jam. Dalam keadaan ini, kumpulan sianida didapati mengalami proses siklotrimerization untuk membentuk gelang triazina. Sebagai akibatnya, suatu matriks polimer yang terbina daripada unit gelang fosfazena dan gelang triazina yang dihubungkan oleh bisfenol A terhasil, seperti ditunjukkan oleh struktur [24]. Untuk membuat perbandingan dengan [24], matriks polimer X yang hanya terdiri daripada gelang triazina yang dihubungkan dengan bisfenol A juga disediakan. Sistem [24] menunjukkan hanya satu nilai T_g pada suhu $160\text{ }^\circ\text{C}$ berbanding dengan sistem X yang menunjukkan hanya satu nilai T_g pada $250\text{ }^\circ\text{C}$. Keputusan ini bermakna dengan kehadiran fosfazena unit yang lebih fleksibel telah berjaya menurunkan nilai T_g sistem [24]. Selain itu, daripada analisis termogravimetrik didapati bahawa sistem [24] adalah stabil sehingga suhu $450\text{ }^\circ\text{C}$ dan mempunyai residu char yang tinggi iaitu sebanyak 50 % pada suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$. Untuk sistem X pula, degrasi mula berlaku pada suhu $430\text{ }^\circ\text{C}$ dan mempunyai residu char sebanyak 40 % pada suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$. Data di atas menunjukkan secara keseluruhannya kewujudan fosfazena unit dalam sistem [24] telah mengakibatkan peningkatan dalam kestabilan terma dan kandungan residu char. Sifat kebakaran sistem [24] telah diuji dengan LOI dan didapati

nilai LOInya adalah 35. Nilai LOI [24] tersebut telah melebihi piawaian LOI yang menetapkan sesuatu polimer yang mempunyai nilai LOI lebih daripada 26 adalah polimer yang bersifat padam sendiri dan bahan ketidakkabaran dalam keadaan atmosfera biasa (Mathew *et al.*, 2000).



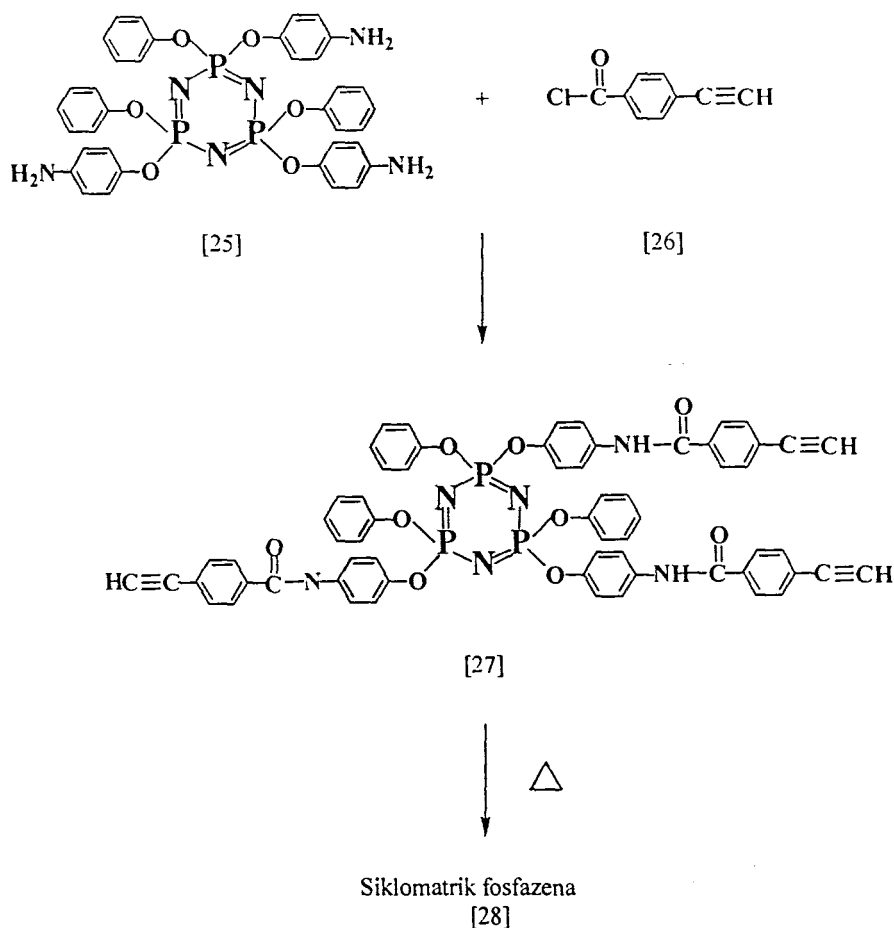
Rajah 1.14 Skema tindak balas penyediaan fosfazena-triazina siklomatriks



Rajah 1.14, sambungan

Polifosfazena siklomatriks yang disintesis dari pempolimeran terma kumpulan etuna pada nukleofilik aromatik yang tertukarganti pada siklofosfazena telah dilaporkan oleh Kumar *et al.*, 1993a. Skema tindak balas adalah seperti dipaparkan pada Rajah 1.15. Tris[4(4'Etilenabenzanilido)fenoloksi]tris(fenoloksi)siklotrifosfazena, [27] dihasilkan melalui tindak balas antara tris(4-aminofenoloksi)tris(fenoloksi)siklotrifosfazena, [25] dengan 4-etilenabenzoil klorida [26] pada nisbah mol 1:2. Produk [27] kemudian dipolimerkan secara terma pada suhu 248 °C selama 1.5 jam. Hasilnya, suatu polifosfazena siklomatriks [28] yang berwarna perang diperolehi. Termogravimetri analisis telah

menunjukkan [28] mula degradasi pada suhu 400 °C dan mempunyai residu char yang stabil 65 % pada suhu 800 °C. Keputusan di atas menunjukkan [28] adalah stabil terhadap terma. [28] didapati tidak terbakar atau lebur apabila terdedah kepada sumber api.



Rajah 1.15 Skema sintesis polifosfazena siklomatriks [28] daripada pempolimeran terma Tris[4(4'Etilenabenzanilido)fenoloksi]tris(fenoloksi)siklotrifosfazena [27]